

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Маколкина Никиты Вячеславовича
«Гидрирование карбоновых кислот на Pt-ReO_x нанесенных катализаторах: каталитические свойства и ключевые стадии реакции», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.14 – Кинетика и катализ

Селективное гидрирование карбоновых кислот в соответствующие спирты является фундаментальным и промышленно важным направлением превращений в органическом синтезе. Этот тип реакции применяется в производстве многих продуктов химической, сельскохозяйственной и фармацевтической промышленности. Процесс гидрирования жирных кислот с получением жирных спиртов используются для производства моющих средств, эмульгаторов и смазочных материалов. Гидрирование таких кислот как левулиновая, янтарная, молочная и их сложных эфиров представляет собой эффективный способ превращения биомассы в химические вещества с добавленной стоимостью. Кроме того, гидрирование формиатов, ацетатов и карбонатов может быть рассмотрено как этап утилизации CO/CO₂ в относительно в более мягких условиях по сравнению с прямым использованием CO/CO₂. Поиск и развитие новых катализаторов каталитического гидрирования для замены традиционных процессов восстановления с использованием гидридов металлов является несомненно актуальным направлением исследований.

В этой связи, диссертационная работа Н.В. Маколкина посвященная исследованию каталитических свойств Pt-ReO_x нанесенных катализаторов (наиболее активной каталитической композиции) в гидрировании яблочной (ценной молекулой-платформой для производства лекарственных препаратов) и уксусной кислоты соответствует новым тенденциям развития органического синтеза.

В диссертационной работе представлены результаты исследования активного компонента катализатора с применением различных физико-химических методов включая режим *in situ*, использованием модельных реакций, метода изотопного обмена и специально синтезированных модельных катализаторов, установлены составы продуктов реакции гидрирования яблочной кислоты в зависимости от температуры, концентрации кислоты, обнаружены ключевые интермедиаты и стадии протекания реакции гидрирования.

В ходе исследования автором диссертации получены заслуживающие внимания данные методом ИК-Фурье спектроскопии в режиме *in situ*, а именно впервые на Pt-ReO_x

катализаторе были обнаружены гидриды платины при температурах протекания реакции, также обнаружены адсорбированные формы кислоты, которые вступают в реакцию с водородом.

В качестве замечаний следует отметить заключение о оптических чистых продуктах, которое является общеизвестным (температура влияет на стереоселективность веществ). Из схемы на рисунке 3 видно, что оптически активный атом углерода в молекуле яблочной кислоты не участвует в каталитических превращениях, возможно такие выводы можно было сделать без проведения дополнительных экспериментов.

Не ясно почему ИК спектры гидридов платины регистрировались при температуре 200°C, хотя реакция гидрирования проходит при меньших температурах. Можно ли ответить на вопрос, что является лимитирующей стадией реакции: образование гидридов (гетеролитическая диссоциация водорода), образование адсорбированных форм кислоты, или их взаимодействие, этого нет в автореферате диссертации.

Отмеченные вопросы не носят принципиального характера и не снижают ценности основных результатов приведенных автором исследований, выполненных на высоком научном уровне. Выполненная работа имеет, несомненно, научную и практическую ценность и соответствует всем требованиям ВАК и пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства России от 24 сентября 2013 г. №842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. №335. Н.В. Маколкин заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ».

Научный сотрудник
лаборатории селективного окислительного катализа №36
Институт органической химии РАН
к.х.н.

Антон Сергеевич Шалыгин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47
e-mail:
тел.: +7

Подпись к.х.
Ученый секр
к.х.н.

И.К. Коршевец